Untersuchungen

über das

Carvol.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

ELIAS KISSER

aus **Odessa** (Russland).

USTER-ZÜRICH
Druck von A. Diggelmann
1887.

Untersuchungen

über das

Carvol.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

ELIAS KISSER

aus **Odessa** (Russland).

USTER-ZÜRICH
Druck von A. Diggelmann
1887.

Seinem hochverehrten Lehrer

Herrn

Prof. Dr. H. GOLDSCHMIDT

widmet diese Arbeit

in Hochachtung und Dankbarkeit

der VERFASSER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548826_0093

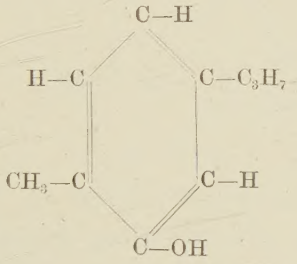
Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom November 1886 bis Juli 1887 im chemisch-analytischen Laboratorium des eidgenössischen Polytechnikums in Zürich ausgeführt.

Ich kann es nicht unterlassen, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer **Herrn Prof. Dr. H. Goldschmidt** für die ausserordentliche rege Theilnahme und den Beistand, den er mir während der Ausführung dieser Arbeit in Rath und That zukommen liess, meinen wärmsten und innigsten Dank auszusprechen.

Einige diese Untersuchungen betreffende Mittheilungen finden sich in den *„Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft"*, Jahrgang XX, Heft 4 und Heft 11.

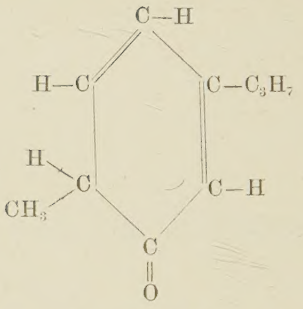
UNTERSUCHUNGEN über das CARVOL.

Das *Carvol*: $C_{10}H_{14}O$, das sich im Kümmelöl neben Limonen $C_{10}H_{16}$ findet, ist eine Verbindung, deren Constitution gegenwärtig mit ziemlicher Sicherheit aufgeklärt ist. Durch die längst bekannte Ueberführbarkeit desselben in das isomere *Carvacrol* (Cymophenol)

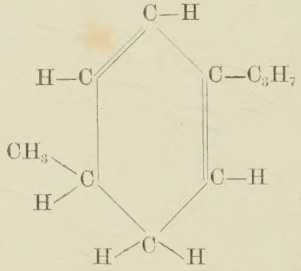


steht fest, dass es als Derivat des Cymols aufzufassen ist. Es muss also eine Normalpropyl und eine Methylgruppe in der Parastellung enthalten. Das Sauerstoffatom im Carvol muss sich in der Orthostellung zur Methylgruppe befinden, da ja auch das Hydroxyl des Carvacrols dieselbe Stellung einnimmt. Die Art und Weise der Bindung des Sauerstoffatomes ist ebenfalls aufgeklärt, da das Carvol nach den Versuchen von *H. Goldschmidt*[1]) alle Reactionen eines Ketons zeigt. Es muss demzufolge eine Carbonylgruppe enthalten. Das Carvol ist demnach als ein *Ketodihydrocymol* aufzufassen. Da das Carvol optisch activ ist, so muss in ihm ein assymetrisches Kohlenstoffatom enthalten sein. Allen diesen Bedingungen entspricht die folgende Formel:

[1]) Ber. 1884, 1577.



Für diese Formel spricht noch Folgendes: *Wallach*[1]) hält für das *Limonen* die folgende Formel für die wahrscheinlichste:

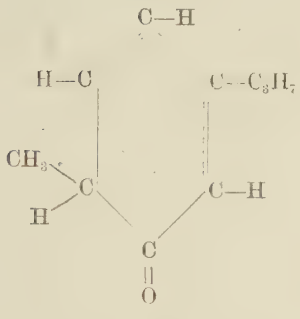


Nun geht aber aus den Versuchen von *H. Goldschmidt* und *R. Zürrer*[2]) hervor, dass das Carvol aus dem Limonen durch Ersatz der zwei Wasserstoffe der CH_2-Gruppe durch ein Sauerstoffatom erhalten werden kann. Daraus folgt dann wieder die oben gegebene Constitutionsformel des Carvols. Ferner hat *J. W. Brühl*[3]) aus dem optischen Verhalten der Carvols geschlossen, dass in demselben zwei doppelte Kohlenstoffbindungen enthalten sein müssen. Darauf gestützt, nimmt er die oben angeführte Formel an.

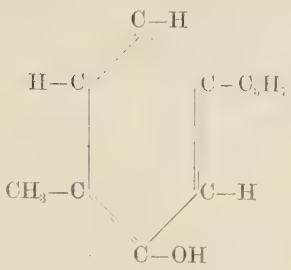
Vergleicht man die Formel des Carvols mit der Formel des Carvacrols, so zeigt es sich, dass diese zwei Verbindungen im selben Verhältniss zu einander stehen, wie z. B. das *secundäre Phloroglucin* zum *tertiären Phloroglucin*[4]), oder wie das *Pseudoindoxyl* zum *Indoxyl:*

[1]) Ann. 239, 52.
[2]) Ber. 1885, 1729.
[3]) Zeitschrift für physikalische Chemie I, 6.
[4]) Bayer, Ber. XVIII, 3458, XIX, 162.

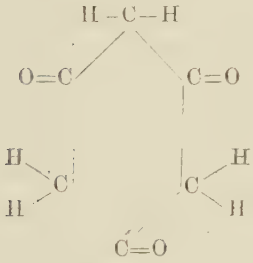
Carvol



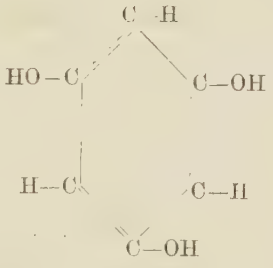
Carvacrol



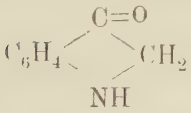
Sec. Phloroglucin



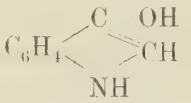
Tert. Phloroglucin



Pseudoindoxyl



Indoxyl



Darnach ist das Carvol als die *«labile Modifikation»* des Carvacrols aufzufassen. Hier liegt demnach der Fall vor, dass beide Modifikationen nebeneinander existiren. Aus diesem Grunde schien es von Interesse, das Carvol einer eingehendern Untersuchung zu unterziehen, womit mich mein hochgeehrter Lehrer Herr Professor Dr. Goldschmidt betraut hat.

Meine Arbeit umfasst folgende Versuche:

1) Ueberführung des Ketons in eine primäre Base der Formel $C_{10}H_{15}NH_2$.

2) Condensation des Carvols mit Acetessigester.

3) Untersuchung des Hydrochlorcarvols: $C_{10}H_{15}ClO$.

4) Darstellung und Untersuchung des Hydrobromcarvols und seiner Derivate.

5) Ueberführung des Carvoxims: $C_{10}H_{14}NOH$ in isomere Verbindungen.

Reduction des Carvoxims. Carvylamin.

Um das Sauerstoffatom des Carvols durch die Elemente des Ammoniaks zu ersetzen, also zu einer Base: $C_9H_{14}C\begin{matrix}H\\NH_2\end{matrix}$ zu gelangen, schlug ich zuerst einen Weg ein, den *Tafel*[1]) aufgefunden hat. Nach seinen Untersuchungen lassen sich die Condensationsproducte der Aldehyde und Ketone mit *Phenylhydrazin* durch die Einwirkung von 2,5 pctigem Natriumamalgam und Essigsäure in primäre Amine überführen. So erhielt er z. B. aus dem Benzylidenphenylhydrazin, dem Einwirkungsproducte von Phenylhydrazin auf Benzaldehyd neben Anilin Benzylamin:

$$C_6H_5-\underset{H}{C}=N-\underset{H}{N}-C_6H_5+4H=C_6H_5NH_2+C_6H_5\,\underset{H}{\overset{H}{C}}-NH_2$$

Ich stellte mir das von *H. Goldschmidt* aufgefundene Condensationsproduct von Carvol mit Phenylhydrazin dar. Eine solche Verbindung musste, reducirt, die gewünschte Base liefern:

$$C_9H_{14}=C=N-\underset{H}{N}C_6H_5+2H_2=C_6H_5NH_2+C_9H_{14}=\underset{H}{C}-NH_2.$$

Das frisch bereitete *Carvophenylhydrazid* (6 gr.) wurde in 5 Theilen Alkohol suspendirt und allmälig mit kleinen Portionen von 2,5 pCt. Natriumamalgam und der entsprechenden Menge Eisessig versetzt. Die Temperatur wurde auf 40° constant gehalten. Die Reaction dauerte einige Stunden, und nach deren Vollendung wurde vom Quecksilber abgegossen und das Gemenge mit dem fünffachen Vo-

[1]) Ber. XIX, 1924.

lumen Wasser versetzt, wobei sich das unangegriffene Material ausschied, von dem abfiltrirt wurde; das Filtrat wurde mit starker Natronlauge versetzt und mit Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb in sehr geringer Menge ein Oel, in dem durch die Chlorkalkreaction das Vorhandensein des *Anilins* leicht zu erkennen war. Die Ausbeute aber war so gering, dass die Trennung der neuen Base vom Anilin nicht vorgenommen werden konnte. — Darauf versuchte ich als Reductionsmittel Zinkstaub und Essigsäure anzuwenden, aber auch in diesem Falle erhielt ich kein besseres Resultat. — Ich modificirte diese Versuche in der Weise, dass ich sowohl in der Kälte, als bei verschiedenen Temperaturen arbeitete, auch wechselte ich die Concentrationsverhältnisse; in allen diesen Fällen habe ich wegen der geringen Ausbeute kein greifbares Product erhalten können. Die Entstehung des Anilins, das bei diesen Versuchen constatirt werden konnte, spricht aber deutlich dafür, dass die Tafel'sche Reaction auch für das Carvophenylhydrazid gültig ist, wenn auch die Ausbeute sehr gering ist.

Da die Methode von *Tafel* keine gute Resultate ergab, so wurde versucht die Base durch Reduction der Isonitrosoverbindung des Carvols, des *Carvoxims* $C_{10}H_{14}NOH$ zu erhalten. Bis dahin waren die Versuche, Acetoxime und Aldoxime durch deren Reduction in entsprechende Amine zu verwandeln, mit negativem Erfolge unternommen worden. In seiner Abhandlung über Acetoxime[1]) giebt *Janny* an, dass die Acetoxime sowohl durch saure als alkalische Reductionsmittel in keiner Weise in primäre Amine sich verwandeln lassen. Trotzdem gelang es mir nach mehreren Versuchen, das Carvoxim durch passende Behandlung mit Natriumamalgam und Eisessig in eine primäre Base von der empirischen Zusammensetzung $C_{10}H_{17}N$ zu verwandeln, die ich **Carvylamin** nannte. — Ich möchte dabei bemerken, dass man auf eine gute,

[1]) Inauguraldissertation, Zürich, 1883.

fast theoretische Ausbeute des Ausgangsmaterials, des Carvoxims nur dann rechnen darf, wenn man folgendermassen verfährt: 5 Theile Carvol werden mit 3 Theilen salzsaurem Hydroxylamin und 1,6 Theilen Aetznatron, die in möglichst wenig Wasser gelöst sind, versetzt und dazu etwa 40 ccm. Alkohol zugesetzt. Die entstandene alkoholische Lösung wird ca. 20 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt und dann mit Wasser verdünnt. Dabei fällt das Carvoxim in schneeweissen krystallinischen Flocken aus, die sich bald zusammenballen und nach dem Abpressen zur Verarbeitung rein genug sind. Wendet man einen Ueberschuss von Alkali an, oder kocht man zu lange, so erhält man schmierige, halbfeste Producte, die nicht gut zu reinigen sind.

Als Reductionsgemenge verwendete ich, wie bei den Versuchen mit dem Phenylhydrazinkörper, 2,5 procentiges Natriumamalgam und Eisessig. Die Reduction führte ich in folgender Weise aus: 4 gr. Carvoxim wurden in 40 bis 50 ccm. Alkohol gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur successive mit 200 gr. 2,5 pCt. Natriumamalgam und ca. 20 gr. Eisessig versetzt, wobei ich stets für einen Ueberschuss an Säure sorgte. Die Reduction dauerte ungefähr drei Stunden. Die saure Flüssigkeit, die mit Krystallen durchsetzt war, wurde vom Quecksilber abgegossen, mit dem mehrfachen Volumen Wasser versetzt, filtrirt und mit Aether ausgezogen behufs der vollständigen Entfernung des eventuell noch vorhandenen Carvoxims. Darauf versetzte ich die wässerige Flüssigkeit mit starker Natronlauge. Dabei machte sich eine Ausscheidung eines Oeles von starkem, basischen Geruch bemerkbar. Dieses Oel wurde mit Aether extrahirt, der ätherische Auszug über calcinirter Pottasche getrocknet und der Aether sodann auf dem Wasserbade verjagt. Es hinterblieb ein Oel, das sich aber bei gewöhnlichem Druck nicht destilliren liess, weil es sich dabei unter Ammoniakentwicklung versetzte. Bei verringertem Druck liess sich die Base fractioniren, wobei der zwischen 160° und 190° übergehende Antheil aufgefangen wurde. Die so gewonnene

Base stellt eine wasserhelle Flüssigkeit von starkem aromatischen, basischen Geruch vor, die bald gelb wird und an der Luft begierig Kohlensäure anzieht, wahrscheinlich unter Bildung eines carbaminsauren Salzes. Mit Chloroform und alkoholischem Kali erwärmt, giebt die Base die Pseudocyanürreaction, wodurch sie als *primäres Amin* charakterisirt ist.

Die neue Base, das Carvylamin, war also nach folgender Gleichung entstanden:

$$C_{10}H_{14}NOH+4H=C_{10}H_{15}NH_2+H_2O.$$

In Folge der leichten Veränderlichkeit der Base an der Luft, habe ich auf deren Analyse verzichtet und unterwarf der vollständigen Analyse deren salzsaures Salz.

Salzsaures Carvylamin.

$C_{10}H_{15}NH_2HCl.$

Durch mehrere Versuche habe ich mich überzeugt, dass die Salze des Carvylamins auf gewöhnlichem Wege, d. h. durch Auflösen der Base in Säuren und Eindampfen oder Verdunsten der Lösung im Vacuum nicht rein zu erhalten sind, weil die Salze bei diesen Bedingungen eine theilweise Zersetzung erleiden. Dagegen erhielt ich das Chlorhydrat der Base in ganz reinem Zustande, als ich in ätherischer Lösung arbeitete. Die destillirte Base wurde in absolutem Aether gelöst und in diese Lösung trockenes Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Sofort schied sich ein schneeweisser, krystallinischer Niederschlag aus, der abfiltrirt und mehrmals mit absolutem Aether gewaschen wurde. Man muss sich hüten das Gas zu lange einzuleiten, da sich sonst der Anfangs entstandene Niederschlag wieder löst. Aus dieser Lösung lässt sich das salzsaure Salz nicht wieder gewinnen, vielmehr hinterbleiben nach dem Verdunsten des Aethers nur harzige Substanzen. Das salzsaure Salz stellt so bereitet ein weisses krystallinisches Pulver vor, das bei ca. *180°* unter Zersetzung schmilzt und sich in Wasser leicht löst. Aus absolutem Alkohol umkrystallisirt,

erhält man es in feinen seideglänzenden, drusenförmig angeordneten Nädelchen. Die Analyse stimmte auf die Formel: $C_{10}H_{17}N,HCl$.

0,1259 gr. des Salzes gaben 0,2941 gr. Kohlensäure und 0,1097 gr. Wasser.

0,1352 gr. gaben 9,2 ccm. feuchten Stickstoff bei einem Barometerstand von 707 mm. und einer Temperatur von 13°.

0,1090 gr. gaben 0,0791 gr. Chlorsilber und 0,0035 gr. Silber.

	gefunden	berechnet
C	63,71	64,00 pCt.
H	9,69	9,60 „
N	7,47	7,47 „
Cl	18,99	18,93 „
	99,86	100,00 „

Benzoylcarvylamin.

$C_{10}H_{15}NHCOC_6H_5$.

Die destillirte Base wurde in etwas absolutem Aether gelöst und dazu unter Kühlung die berechnete Menge von in Aether gelöstem *Benzoylchlorid* zugesetzt (auf 2 Moleküle der Base — 1 Molekül Benzoylchlorid). Unter lebhafter Reaktion schied sich sofort ein schneeweisser krystallinischer Niederschlag aus, das salzsaure Carvylamin, während das eigentliche Reactionsproduct in Lösung blieb. Vom Niederschlage wurde abfiltrirt und das Filtrat im Vacuum verdunstet. Es hinterblieb ein halbfester Körper der noch stark nach Benzoylchlorid roch. Um dieses zu entfernen, wurde er unter tüchtigem Umrühren mit Natronlauge so lange gewaschen, bis kein Benzoylchloridgeruch mehr wahrzunehmen war. Darauf nahm ich den Benzoylkörper mit Aether auf, und die ätherische Lösung wurde im Vacuum verdunstet. Es schied sich nach und nach ein schön krystallisirender Körper aus, der aber noch etwas schmierig war. Aus Benzol umkrystallisirt schied er sich in prachtvollen seideglänzenden Nädelchen aus, die bei *169°* glatt schmolzen. — Die Analyse stimmte auf die Verbindung: $C_{17}H_{21}NO$.

0,1243 gr. ergaben 6,5 ccm. feuchten Stickstoff bei einem Barometerstande von 722 mm. und Temperatur 20°.

	gefunden	berechnet
N	5,67 pCt.	5,49 pCt.

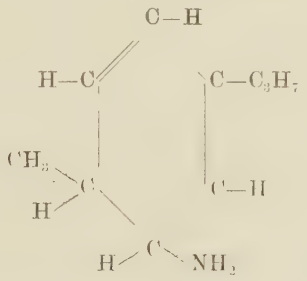
Der Process verlief hierbei offenbar nach folgender Gleichung:

$$C_{10}H_{15}NH|H + C_6H_5CO|Cl = C_{10}H_{15}NHCOC_6H_5 + C_{10}H_{15}NH_2HCl$$

$C_{10}H_{15}NH_2$

Als ich die wässerige Lösung des salzsauren Carvylamins mit einer Lösung von Natriumnitrit erwärmte, schied sich ein Oel von eigenthümlichem Geruche aus, das möglicherweise mit dem von *Leuckart*[1]) durch Reduction des Carvols erhaltenem *Carveol* $C_9H_{14}CHON$ identisch ist. Wegen der geringen Ausbeute dieses Oeles wurde auf dessen nähere Untersuchung verzichtet.

Nach seiner Bildung aus Carvoxim, muss dem Carvylamin die folgende rationelle Formel zukommen:



Es ist daher als **Dihydrocarvacrylamin** zu betrachten.

Nachdem die Reduction des Carvoxims zum Carvylamin von Erfolg begleitet war, war es von Wichtigkeit zu untersuchen, ob dies nur ein specieller Fall ist, oder ob diese Reduction auch für andere Acetoxime und Aldoxime anwendbar ist. Herr Professor

[1]) Ber. XX, 114.

H. Goldschmidt bewies[1]) durch eine Reihe von Versuchen, dass diese Methode ganz **allgemein** ist. Es hat sich ergeben, dass Aldoxime und Acetoxime sowohl der Fettreihe als auch der aromatischen Reihe mit guter Ausbeute in primäre Amine verwandelt werden können.

Carvol und Acetessigester.

Bekanntlich condensirt sich *Acetessigester*: $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ besonders leicht mit solchen Verbindungen, die Carbonylsauerstoff enthalten, d. h. mit Aldehyden und Ketonen. So haben z. B. *Z. Claisen* und *F. E. Matthews*[2]) eine Reihe von solchen Condensationsproducten dargestellt. Ich versuchte nun das Carvol mit Acetessigester zu condensiren, was mir in der That gelang. Zugleich sollte dieser Versuch einen neuen Beleg für das Vorhandensein eines Carbonylsauerstoffatoms im Carvolmolekül liefern. Ich verfuhr in folgender Weise: In ein gut gekühltes äquimolekulares Gemisch von Carvol und Acetessigester wurde circa eine Stunde gut getrocknetes Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Darauf wurde das in einem Kölbchen befindliche Reactionsgemenge undicht zugestopft und zwei bis drei Tage sich selbst überlassen. Die entstandene dunkelgefärbte, dickflüssige Masse nahm mit jedem Tag eine zähere Consistenz an. Dann wurde sie in Wasser gegossen, mit Aether aufgenommen und die über Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung im Vacuum eingedunstet. Der Rückstand war ein Gemenge eines Oeles und eines krystallisirenden Körpers. Als bestes Mittel zur Isolirung der Krystalle erwies sich Ligroin, von welchem der ölige Theil mit Leichtigkeit aufgenommen wurde, während die Krystalle zurückblieben. Die Krystalle wurden auf ein Filter gebracht und mit Ligroin mehrmals nachgewaschen. Löst man diesen Körper in wenig Benzol und ver-

[1]) Ber. XIX, 3232, XX, 728.
[2]) Ann. 218, 170—185.

setzt diese Lösung mit viel Ligroin, so scheidet er sich in weissen, glänzenden, harten Prismen aus, die bei *146°* glatt schmelzen. Der Körper erwies sich chlorhaltig.

Der Analyse zufolge kommt diesem Körper die empirische Formel: $C_{16}H_{25}ClO_4$ zu.

0,2030 gr. des Körpers gaben 0,4502 gr. Kohlensäure und 0,1484 gr. Wasser.

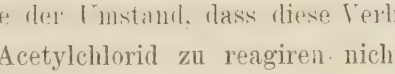
0,1707 gr. lieferten 0,0575 gr. Chlorsilber und 0,0132 gr. Silber.

	gefunden	berechnet
C	60,44	60,66
H	8,12	7,89
Cl	10,89	11,21

Demnach ist diese Verbindung durch Addition je eines Moleküls Carvol, Acetessigester und Chlorwasserstoff entstanden:

$$C_{10}H_{14}O + HCl + CH_3COCH_2COOC_2H_5 = C_{16}H_{25}ClO_4.$$

Jedenfalls ist diese Verbindung als Derivat des unten zu beschreibenden *Hydrochlorcarvols* zu betrachten. Wahrscheinlich geht bei diesem Vorgange die Bildung des Hydrochlorcarvols der Entstehung des Condensationsproductes voraus. Das Hydrochlorcarvol geht dann mit Acetessigester eine Art Aldolcondensation ein, so dass vielleicht die Constitution des Körpers durch die Formel:



auszudrücken wäre. Uebrigens spricht gegen das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe der Umstand, dass diese Verbindung selbst in der Wärme mit Acetylchlorid zu reagiren nicht vermag. — Um die Constitution dieses Körpers genauer zu erforschen, nahm ich seine Verseifung vor, wobei ich eine Säure erhielt, die aber, wie auch ihre Salze, in keiner Weise zu reinigen war, so dass ich auf ihre nähere Untersuchung verzichten musste.

Ich versuchte auch Carvol mit Aceton und Malonsäureäthylester mittelst Chlorwasserstoff zu condensiren, was negative Resultate ergab. In beiden Fällen bildet sich nur Hydrochlorcarvol, das durch seine Ueberführung in Hydrochlorcarvoxim erkannt wurde.

Carvol und Clorwasserstoff.
Hydrochlorcarvol.

Schon vor einer Reihe von Jahren hat *Varrentrapp*[1]) beobachtet, dass sich ein Molekül Carvol mit einem Molekül Chlorwasserstoff vereinigt. Ueber die Art und Weise dieser Vereinigung giebt *Varrentrapp* keine Angaben. Es schien mir interessant zu sein, die Reactionen und die Constitution dieses Körpers, den ich als **Hydrochlorcarvol** bezeichne (*Varrentrapp* nannte ihn *salzsaures Carvol*), genauer zu studiren. – Ich stellte ihn in folgender Weise dar: In reines Carvol wurde eine Stunde lang trockenes Chlorwasserstoffgas eingeleitet, so lange es noch absorbirt wurde. Hierauf wurde das entstandene Oel in Wasser gegossen, mit Aether aufgenommen und die ätherische Lösung so lange mit Wasser gewaschen, bis sie nicht mehr Chlorwasserstoff an dasselbe abgab. Dann wurde die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und mehrere Tage hindurch im Vacuum stehen gelassen. Es resultirte ein schwach bräunlich gefärbtes Oel von angenehmem, von Carvol verschiedenem Geruch.

Die Analyse dieses Oeles zeigte, dass wirklich, wie *Varrentrapp* angiebt, ein Molekül Carvol mit einem Molekül Chlorwasserstoff sich vereinigt hat. Die Analyse stimmte auf die Formel: $C_{10}H_{15}ClO$.

0,1644 gr. des Oeles lieferten 0,1085 gr. Chlorsilber und 0,0122 gr. Silber.

	gefunden	berechnet
Cl	18,79	19,03 pCt.

[1]) Liebig's Handwörterbuch der Chemie 4,686.

Das Hydrochlorcarvol hat keinen constanten Siedepunkt. Bei Versuchen es zu destilliren, fängt es an schon bei 150° sich zu zersetzen unter Abspaltung von Chlorwasserstoff und Regenerirung von Carvol. Letzteres wurde in folgender Weise nachgewiesen: Das Oel wurde so lange destillirt, bis das Destillat keine saure Reaction mehr zeigte. Dann wurde ein Theil des Destillates, das den charakteristichen Carvolgeruch besass, mit freiem Hydroxilamin, ein anderer Theil mit Phenylhydraxin behandelt. Es resultirten dabei beide für das Carvol charakteristischen Verbindungen: Carvoxim vom Schmelzpunkte *71°* und Carvophenylhydrazid vom Schmelzpunkte *104°*. Somit ist die Regenerirung von Carvol beim Destilliren des Hydrochlorcarvols nachgewiesen.

Nun war noch die Frage zu lösen, in welcher Art und Weise die Anlagerung der Elemente des Chlorwasserstoffs an das Carvolmolekül erfolgt. Hier waren zwei Fälle möglich: Entweder wird dabei eine der doppelten Kohlenstoffbindungen des Carvols gelöst unter Aufnahme der Elemente des Chlorwasserstoffs, oder die letzteren lagern sich an die Carbonylgruppe des Carvols an unter Sättigung einer Valenz des Ketonsauerstoffs mit einem Wasserstoffatom und einer Valenz des Carbonylkohlenstoffs mit einem Chloratom. Diese beiden Fälle wären durch folgende zwei Constitutionsformeln auszudrücken:

I.

$$C_9H_{15}ClC{=}O$$

II.

$$C_9H_{14}C\begin{cases}OH\\Cl\end{cases}$$

Es ist klar, dass wenn der Körper die erste Constitutionsformel besitzt, muss er sich in derselben Weise verhalten, wie alle Ketone, speciell wie das Carvol. Um dies zu prüfen, versuchte ich zuerst sein Verhalten zum freien Hydroxylamin. 5 gr. Hydrochlorcarvol wurden mit einer concentrirten, wässerigen Lösung von 4 gr. salzsaurem Hydroxylamin und 2,2 gr. Aetznatron versetzt, das Gemenge in Alkohol gelöst und kurze Zeit unter Rückflusskühlung gekocht. Beim Versetzen mit Wasser schied sich

ein voluminöser weisser Niederschlag aus, der nach dem Abfiltriren und Umkrystallisiren aus Ligroin in charakteristischen, übereinander geschichteten Tafeln vom Schmelzpunkte 132° sich ausschied. Diese Verbindung erwies sich identisch mit dem von *Goldschmidt* und *Zürrer*[1]), durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die methylalkoholische Lösung des Carvoxims erhaltenen *Hydrochlorcarvoxim*. Auch die Analyse stimmte auf die Formel: $C_{10}H_{15}ClNOH$.

0,2103 gr. Substanz ergaben bei einer Temperatur von 19° und dem Barometerstand 732 mm. 13,4 ccm. feuchter Stickstoff.

	gefunden	berechnet
N	7,04	6,95 pCt.

Diese Verbindung musste also im Sinne der folgenden Gleichung entstanden sein:

$$C_9H_{15}ClC=O + H_2NOH = C_9H_{15}ClC-NOH + H_2O$$

Hydrochlorcarvophenylhydrazid.

$C_9H_{15}ClC=N-NHC_6H_5$

Um noch einen Beleg für das Vorhandensein der Carbonyl-Gruppe im Hydrochlorcarvol zu liefern, stellte ich sein Condensationsproduct mit Phenylhydrazin in folgender Weise dar: Ein Molekül Hydrochlorcarvol wurde in Alkohol gelöst und zu dieser Lösung ein Molekül Phenylhydrazin zugesetzt. Nach mehrstündigem Stehen schied sich ein gelblicher krystallinischer Niederschlag aus, der nach dem Abfiltriren, Auswaschen mit kaltem Alkohol und Abpressen auf einer Thonplatte ganz weiss erschien. Aus heissem Alkohol krystallisirt der Körper in weissen kleinen Prismen vom Schmelzpunkte 137°. Beim Stehen an der Luft zersetzt sich die Verbindung unter Bräunung.

Die Analyse stimmte auf die Formel: $C_{10}H_{15}Cl=N_2HC_6H_5$.

0,2922 gr. lieferten 26,4 ccm. feuchten Stickstoff bei 723 mm. Druck und Temperatur 14°.

[1]) Ber. XVIII, 1731.

	gefunden	berechnet
N	10,10	10,13 pCt.

Die Reaction, nach der dieser Körper entstanden ist, kann durch die folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$C_9H_{15}ClC{=}O + H_2N{-}NHC_6H_5 = C_9H_{15}ClC{=}N{-}NHC_6H_5 + H_2O.$$

Diesen Körper nannte ich **Hydrochlorcarvophenylhydrazid.**

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass dem Hydrochlorcarvol die Formel:

$$C_9H_{15}ClC{=}O$$

zukommen muss.

Carvol und Bromwasserstoff.
Hydrobromcarvol.

Bei der Darstellung dieser Körper hatte ich die Absicht, die noch unbekannten Bromderivate des Carvols zu erhalten und sie zu untersuchen, wobei die volle Analogie dieser Derivate mit denen der Chlorwasserstoffadditionsproducte des Carvols vorauszusehen war. Es hatte sich gezeigt, dass auch hier ein Molekül Carvol mit einem Molekül Bromwasserstoff reagirt. Auch konnten die analogen Derivate erhalten werden. Von diesen zeigte aber das *Hydrobromcarvoxim*, wie weiter unten beschrieben werden wird, ein von Hydrochlorcarvoxim abweichendes Verhalten.

Das Bromwasserstoffadditionsproduct des Carvols, das ich **Hydrobromcarvol** nannte, habe ich in folgender Weise dargestellt: In Carvol wurde gut getrocknetes Bromwasserstoffgas so lange eingeleitet, als es noch absorbirt wurde. Darauf wurde das entstandene schwere Oel in Wasser gegossen und damit mehrmals gewaschen. Nach dem Ausäthern wurde der ätherische Auszug wiederum mit destillirtem Wasser so lange gewaschen, bis das Waschwasser keine saure Reaction mehr zeigte. Dann wurde der ätherische Auszug über Chlorcalcium getrocknet und der Aether im Vacuum verdunstet. Es resultirte ein dunkelbraun gefärbtes

Oel von eigenthümlichem Geruch. Wie die Analyse dieses Oeles zeigte, haben sich ein Molekül Carvol mit einem Molekül Bromwasserstoff zu einem Additionsproducte vereinigt.

0,1912 gr. des Oeles ergaben 0,1414 gr. Bromsilber und 0,0071 gr. Silber.

	gefunden	berechnet
Br.	34,21	34,63 pCt.

Demnach kommt dem Hydrobromcarvol die empirische Formel: $C_{10}H_{15}OBr$ zu. Was die nähere Constitution dieses Körpers anbelangt, so muss er in seinem Molekül ähnlich dem Hydrochlorcarvol die Carbonylgruppe C=O enthalten, da er sich, wie unten mitgetheilt werden wird, mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin unter Bildung des entsprechenden Oxims und Hydrazids condensiren lässt, so dass ihm die folgende Constitutionsformel zukommen muss:

$$C_9H_{15}BrC=O.$$

Die Entstehung dieses Körpers ist also so zu erklären, dass die Elemente des Bromwasserstoffes an das Carvolmolekül, unter Lösung einer der zwei doppelten Bindungen desselben, sich angelagert haben. Die vollständige Constitution dieses Körpers wird am Schlusse dieser Untersuchungen entwickelt.

Das Hydrobromcarvol ist seinem Verhalten nach von dem Hydrochlorcarvol sehr verschieden. Während das Hydrochlorcarvol ein sehr beständiger Körper ist, der monatelang sich aufbewahren lässt, ohne sich zu zersetzen, fängt das Hydrobromcarvol an, besonders bei Zutritt von Feuchtigkeit, schon nach einigen Tagen sich zu zersetzen unter Ausscheidung von Bromwasserstoff, Schwärzung und schliesslicher Verharzung der Masse. Schon bei 50° –60° bei Versuchen, es zu destilliren, entwickelt das Hydrobromcarvol stürmisch Bromwasserstoff, während das Hydrochlorcarvol erst bei ca. 150° Chlorwasserstoff auszuscheiden beginnt. Auch das Oxim des Hydrobromcarvols ist dem entsprechend viel unbeständiger als das Hydrochlorcarvoxim. Während das Letztere ein sehr beständiger Körper ist, zersetzt sich das Hydrobromcarvoxim

schon nach einigen Tagen unter Grünfärbung und schliesslicher Zerfliessung der ganzen Masse. Dies alles beweist genügend, dass das Hydrobromcarvol eine sehr labile Verbindung ist, dass die Elemente des Bromwasserstoffs hier viel lockerer an das Carvolmolekül gebunden sind, als dies bei dem Hydrochlorcarvol der Fall ist.

Hydrobromcarvoxim.

$C_9H_{15}BrC{=}NOH$

Diesen Körper habe ich in folgender Weise dargestellt: Carvoxim wurde in wenig Methylalkohol gelöst und in diese Lösung so lange trockenes Bromwasserstoffgas eingeleitet, als es noch absorbirt wurde. Darauf wurde die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt. Dabei schied sich ein äusserst voluminöser Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen, abgepresst und aus kochendem Ligroin umkrystallisirt wurde. Es schieden sich beim Erkalten der Lösung prachtvolle, glänzende, sternförmig angeordnete, farblose Prismen vom Schmelzpunkte *116°* aus. In Aether, Alkohol und Benzol ist der Körper leicht löslich, fast unlöslich ist er in kaltem Ligroin. In kalter Natronlauge ist er ziemlich leicht löslich. Wie oben erwähnt, ist der Körper an der Luft leicht zersetzlich. Die Analyse des Körpers stimmte auf die Formel: $C_{10}H_{16}BrNO$

0,1733 gr. ergaben 9,2 ccm. feuchten Stickstoff bei einer Temperatur von 18°,5 und Barometerstande 712 mm.

0,1358 gr. ergaben 0,0891 gr. Bromsilber und 0,0080 gr. Silber.

0,1264 gr. ergaben 0,0833 gr. Bromsilber und 0,0069 gr. Silber.

	gefunden		berechnet
	I.	II.	
N . . .	5,72	„	5,69 pCt.
Br . . .	32,34	32,05	32,52 „

Der Körper ist also durch Anlagerung der Elemente des Bromwasserstoffs an das Carvoximmolekül entstanden.

Denselben Körper habe ich auch aus Hydrobromcarvol in folgender Weise erhalten: 5 gr. frisch dargestelltes Hydrobromcarvol wurden mit einer concentrirten wässerigen Lösung der *berechneten* Menge salzsaurem Hydroxylamin und Aetznatron versetzt, das Gemenge in Alkohol gelöst und diese Lösung einen Tag sich selbst überlassen. Darauf wurde diese alkoholische Lösung mit Wasser verdünnt. Es schied sich dabei ein ziemlich compakter Niederschlag aus, der aus kochendem Ligroin in den oben beschriebenen charakteristischen Krystallen vom Schmelzpunkt 116° sich ausschied. Analog dem Hydrochlorcarvoxim musste dieser Körper im Sinne der folgenden Gleichung entstanden sein:

$$C_9H_{15}BrC{=}O + NH_2OH = C_9H_{15}BrC{=}NOH + H_2O$$

Diesen Körper nannte ich **Hydrobromcarvoxim.**

Hydrobromcarvophenylhydrazid.

$C_9H_{15}BrC{=}N{-}NHC_6H_5$.

Ein Molekül Hydrobromcarvol wurde mit einem Molekül Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung zusammengebracht. Nach kurzem Stehen schied sich ein gelblicher Niederschlag aus, der nach dem Abfiltriren und Nachwaschen mit kaltem Alkohol auf einem Thonteller abgepresst wurde, wobei er ganz weiss erschien. Aus heissem Alkohol krystallisirt der Körper in gelblichen durchsichtigen Nadeln, die den Schmelzpunkt *119°* besitzen. Wie die meisten Hydrazide ist der Körper an der Luft leicht zersetzlich. Die Analyse stimmte auf die Verbindung: $C_{16}H_{21}N_2Br$.

0,1505 gr. ergaben 12,7 ccm. feuchten Stickstoff bei einer Temperatur von 20° und Druck = 719 mm.

	gefunden	berechnet
N	9,13	8,72 pCt.

Es haben sich demzufolge ein Molekül Hydrobromcarvol mit einem Molekül Phenylhydrazin unter Austritt von 1 Molekül Wasser condensirt.

$$C_9H_{15}BrC{=}O + H_2NNHC_6H_5 = C_9H_{15}BrC{=}N{-}NC_6H_5 + H_2O.$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad H$$

Diesen Körper nannte ich **Hydrobromcarvophenylhydrazid.**

Wie bald dargelegt werden wird, geht das Hydrobromcarvol unter dem Einfluss von *überschüssigem* Hydroxylamin in ein Isomeres des Carvoxims, das Isocarvoxim, über. Es war nun interessant zu untersuchen, ob vielleicht nicht das überschüssige Phenylhydrazin auf das Hydrobromcarvol dieselbe Einwirkung ausübt, d. h. ob man in dieser Weise zum *Isomeren des Carvophenylhydrazids* gelangen könnte. Zu diesem Zwecke wurde Hydrobromcarvol in Alkohol gelöst und diese Lösung mit einem *grossen Ueberschusse* von Phenylhydrazin versetzt. Nach einiger Zeit schied sich ein gelblicher krystallinischer Niederschlag aus, der in oben beschriebener Weise gereinigt wurde, nur mit dem Unterschiede, dass der Körper mehrmals mit destillirtem Wasser gewaschen wurde behufs Entfernung des eventuell vorhandenen bromwasserstoffsauren Phenylhydrazins. Aus heissem Alkohol krystallisirte der Körper in für das Hydrobromcarvophenylhydrazid charakteristischen Krystallen vom Schmelzpunkte *119°*. Auch die Analyse stimmte auf die Formel dieser Verbindung:

0,0980 gr. ergaben 8,1ccm feuchten Stickstoff bei einer Temperatur von 19° und Barometerstande 716 mm.

	gefunden	berechnet
N	8,89	8,72 pCt.

Damit ist bewiesen, dass man durch Einwirkung von überschüssigem Phenylhydrazin auf Hydrobromcarvol zu *demselben* Körper gelangt, der durch das Zusammenwirken der äquivalenten Mengen von Hydrobromcarvol und Phenylhydrazin entsteht.

Einwirkung von überschüssigem Hydroxylamin auf Hydrobromcarvol. Isocarvoxim.

$C_{10}H_{14}NOH$

Als ich einmal das Hydrobromcarvol behufs Darstellung des Hydrobromcarvoxims zufälligerweise mit einem Ueberschusse von Hydroxylamin behandelte, erhielt ich ein ganz unerwartetes Resultat. Aus der alkoholischen Lösung schieden sich nach mehrstündigem Stehen lange weisse Nadeln aus, die mit der Krystallform des Hydrobromcarvoxims nichts gemein hatten und sich als *bromfrei* erwiesen. Ueberhaupt war der Körper seinem Aussehen und seinen Eigenschaften nach von dem zu erwartenden Hydrobromcarvoxim ganz verschieden. Die beste Ausbeute dieses Körpers erhält man, wenn man in folgender Weise operirt: 4 Theilen Hydrobromcarvol werden mit einer concentrirten wässerigen Lösung von 3 Theilen salzsauren Hydroxylamin und 1,6 Theilen Aetznatron vermengt, das Gemenge in Alkohol gelöst und 10—12 Stunden sich selbst überlassen. Das Kochen ist für die Grösse der Ausbeute nur schädlich. Nach und nach scheiden sich aus der alkoholischen Lösung lange, weisse Nadeln, die nach dem Abfiltriren, Nachwaschen mit Wasser und Abpressen den Schmelzpunkt *142°—143°* besitzen. In kaltem Alkohol ist der Körper wenig löslich. In kaltem Ligroin ist er ebenfalls fast unlöslich, muss daher einige Zeit damit gekocht werden. Beim langsamen Erkalten der Ligroinlösung wird er in sehr langen, weissen Nadeln erhalten. In Natronlauge löst er sich, noch leichter in Säuren. Dies lässt das Vorhandensein einer Isonitrosogruppe vermuthen.

Die Analyse dieses Körpers stimmte auf die empirische Formel des Carvoxims: $C_{10}H_{15}NO$.

0,1585 gr. des Körpers ergaben 0,4217 gr. Kohlensäure und 0,1314 gr. Wasser.

0,1079 gr. ergaben 8,5 ccm feuchten Stickstoff bei einer Temperatur von 20° und Barometerstand 717 mm.

0,1655 gr. ergaben 12,8 ccm feuchten Stickstoff bei einer Temperatur von 19° und Barometerstande 722 mm.

	gefunden I.	II.	berechnet
C	72,56	„	72,73 pCt.
H	9,21	„	9,09 „
N	8,49	8,44	8,48 „

Diesen Körper nannte ich **Isocarvoxim**. Die Entstehung dieses Körpers ist in der Weise zu erklären, dass ein Bromwassersoffmolekül aus dem, als Zwischenproduct bei diesem Process entstehenden Hydrobromcarvoxim, unter dem Einflusse von überschüssigem Hydroxylamin, sich abgespalten hat. Die zwei Phasen des Processes lassen sich durch folgende zwei Gleichungen ausdrücken:

1) $C_{10}H_{15}BrO + H_2NOH = H_2O + C_{10}H_{15}BrNOH$

2) $C_{10}H_{15}BrNOH + H_2NOH = C_{10}H_{14}NOH + NH_2OHHBr.$

Es gelang mir thatsächlich nachzuweisen, dass der Process wirklich in diesen zwei Phasen erfolgt, dass also Hydrobromcarvoxim als Zwischenproduct entsteht. — 5 gr. frisch dargestelltes Hydrobromcarvoxim wurden mit einer concentrirten wässerigen Lösung von 2 gr. salzsaurem Hydroxylamin und 1 gr. Aetznatron versetzt, das Gemenge in Alkohol gelöst und sich selbst überlassen. Schon etwa nach 3 stündigem Stehen schieden sich die charakteristischen langen weissen Nadeln vom Schmelzpunkte 143° aus. Auch die Analyse stimmte die auf empirische Formel des Carvoxims $C_{10}H_{15}NO$.

0,1841 gr. ergaben 13,8 ccm. feuchten Stickstoff bei einer Temperatur von 20° und Barometerstand 721 mm.

	gefunden	berechnet
N	8,12	8,48 pCt.

Bei der näheren Untersuchung der Mutterlauge, aus der die Krystalle sich ausgeschieden hatten, erwies es sich, dass bei diesem Processe als Nebenproduct auch *Carvoxim*, zwar in sehr geringer Menge, entsteht. — Auch alkoholisches Kali vermag das Hydro-

bromcarvoxim in das Isomere des Carvoxims zu verwandeln. 3 gr. Hydrobromcarvoxim wurden in etwas Alkohol gelöst, mit einem Ueberschusse von alkoholischem Kali versetzt und das Gemenge einige Zeit stehen gelassen. Dann wurde die Masse in Wasser gegossen und mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirt. Es schied sich dabei ein äusserst voluminöser Niederschlag aus, der, abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen wurde. Aus Ligroin krystallisirte der Körper in den charakteristischen, langen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkte = *143°*. Damit ist bewiesen, dass die eigenthümliche Bromwasserstoffabspaltung aus dem Hydrobromcarvoxim auch das alkoholische Kali bewirkt. Nur ist in diesem Falle die Ausbeute viel geringer, als bei der Anwendung von Hydroxylamin.

Das Isocarvoxim hat mit seinem Isomeren, dem Carvoxim, jedenfalls das Eine gemein, dass es ein Isonitrosokörper ist. Dafür spricht die Löslichkeit sowohl in Säuren, als auch in Alkalien. Der basische Charakter ist übrigens hier stärker entwickelt, als beim Carvoxim, indem der Körper schon in verdünnten Säuren leicht löslich ist. Es liess sich auch ein **Natriumsalz** darstellen und zwar in folgender Weise: Isocarvoxim wurde in Alkohol suspendirt und zu dieser Suspension etwas weniger als die berechnete Menge Natriumalkoholat zugesetzt. Dann wurde die entstandene Lösung mit viel Aether versetzt, wobei sich ein Niederschlag ausschied, der rasch abfiltrirt und auf einer Thonplatte getrocknet wurde. Dieser Körper war, wie aus qualitativen Versuchen hervorging, das Natriumsalz des Isocarvoxims. Seine Bildung beweist ebenfalls das Vorhandensein einer Isonitrosogruppe. Vollständig erwiesen wird dies aber dadurch, dass, wie unten eingehender beschrieben wird, Isocarvoxim, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, *Hydroxylamin* abspaltet.

Nachdem dargethan ist, dass Isocarvoxim, wie sein Isomeres, ein Isonitrosokörper ist, so folgt daraus, dass die Ursache der

Isomerie in der Verschiedenheit der Vertheilung der doppelten Kohlenstoffbindungen und der Wasserstoffatome liegen muss. Was für eine Formel sich dann für das Isocarvoxim ableitet, wird weiter unten gezeigt werden. Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff vermögen sich nicht an Isocarvoxim anzulagern.

Benzoyläther des Isocarvoxims.

$C_{10}H_{14}NOCOC_6H_5$.

Um das Isocarvoxim noch genauer zu charakterisiren, stellte ich seine Benzoylverbindung dar. 5 gr. Isocarvoxim wurden in wenig absolutem Aether gelöst und zu dieser Lösung tropfenweise ein kleiner Ueberschuss von Benzoylchlorid (5 gr.) zugesetzt. Dann wurde der Aether im Vacuum verdunstet. Der Rückstand stellte eine weissliche Masse vor, die noch einen starken Benzoylchloridgeruch besass. Das überschüssige Benzoylchlorid wurde in der Weise entfernt, dass zu der Masse etwas verdünnte Natronlauge unter Umrühren so lange zugesetzt wurde, bis kein Benzoylchloridgeruch mehr wahrzunehmen war, was durch Festwerden der Masse begleitet wurde. Der in dieser Weise erhaltene feste Körper wurde mit Aether aufgenommen. Beim Abdunsten des Aethers schieden sich strahlig angehäufte Krystalle aus, die noch etwas schmierig waren. Diese Krystalle wurden in Benzol gelöst und daraus zweimal umkrystallisirt. Der in dieser Weise gereinigte Körper stellt weisse perlmutterglänzende Blättchen vor vom Schmelzpunkte *112°*, die in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Ligroin aber schwer löslich sind. Die Analyse stimmte auf die empirische Formel: $C_{17}H_{19}O_2N$.

0,1612 gr. des Körpers ergaben 7,8 ccm. feuchten Stickstoff bei einer Temperatur von 20° und Barometerstand 720 mm.

	gefunden	berechnet
N	5,23	5,20 pCt.

Die analoge Verbindung des Carvoxims[1]) unterscheidet sich von der eben beschriebenen sehr wesentlich durch die Krystallform (lange Nadeln), sowie durch den Schmelzpunkt (95°).

Versuche mit Hydrobromcarvophenylhydrazid.

Da das Hydrobromcarvoxim unter dem Einflusse von Hydroxylamin und alkoholischem Kali die Elemente des Bromwasserstoffs leicht abgiebt unter Bildung von Isocarvoxim, so lag der Gedanke nahe, auch das Hydrobromcarvophenylhydrazid der Einwirkung dieser Reagentien auszusetzen, wobei man die Bildung von Isocarvophenylhydrazid erwarten könnte. Es hat sich aber gezeigt, dass das Hydrobromcarvophenylhydrazid der Einwirkung dieser Reagentien widersteht. Diese beiden Versuche führte ich in folgender Weise aus:

I. Versuch: Ein Molekül Hydrobromcarvophenylhydrazid wurde in Alkohol gelöst und diese Lösung mit einer concentrirten wässerigen Lösung von einem Molekül salzsaurem Hydroxylamin und einem Molekül Aetznatron versetzt. Zu der Reactionsmasse wurde so lange Alkohol zugesetzt, bis Alles in Lösung ging und die Lösung einige Stunden stehen gelassen. Darauf wurde Wasser zugesetzt. Es schied sich dabei ein gelblicher Niederschlag aus, der sich nach dem Absaugen, Auswaschen mit destillirtem Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol als *bromhaltig* erwies. Er zeigte den Schmelzpunkt 119°, war also unverändertes Hydrobromcarvophenylhydrazid.

II. Versuch: 4 gr. Hydrobromcarvophenylhydrazid wurde mit überschüssigem alkoholischen Kali versetzt und einen Tag stehen gelassen. Hierauf wurde die Lösung mit Salzsäure genau

[1]) Goldschmidt und Zürrer, Ber. 1885, 1729.

neutralisirt und mit Wasser verdünnt. Es schied sich ein schmieriger röthlichgelber Körper aus, der sich beim Trocknen auf der Thonplatte total zersetzte. Er war stark bromhaltig, also nicht das erwartete Isomere des Carvophenylhydrazids.

Versuche zur Darstellung des Isocarvols aus Hydrobromcarvol.

Es wurde versucht, ob man nicht aus dem Hydrobromcarvol durch Abspaltung von Bromwasserstoff zu einem Isomeren des Carvols, dem **Isocarvol**, gelangen könnte, jenem Keton, dessen Oxim das Isocarvoxim ist. Die Bromwasserstoffabspaltung wurde auf verschiedene Weise vorgenommen. Es hat sich aber gezeigt, dass bei allen diesen Versuchen nur die Entstehung eines Gemenges von Carvol und des isomeren Phenols, des *Carvacrols,* constatirt werden konnte.

I. Versuch: Abspaltung durch Destillation. Wie oben schon erwähnt, beginnt die Abspaltung des Bromwasserstoffs beim Versuche, das Hydrobromcarvol zu destilliren, schon bei ca. 50°. Das Hydrobromcarvol wurde so oft destillirt, bis das Destillat keine saure Reaction mehr zeigte. Das Destillat löste sich zum Theil in Natronlauge. Die ungelöste Partie besass den charakteristischen Carvolgeruch, der Siedepunkt stimmte mit dem des Carvols überein, auch sein Verhalten zum freien Hydroxylamin und Phenylhydrazin bewiesen genügend, dass diese Partie des Destillationsproductes des Hydrobromcarvols Carvol war. Der in Alkalien lösliche Theil erwies sich als Carvacrol.

II. Versuch: Abspaltung durch Einwirkung von alkoholischem Kali. 12 gr. Hydrobromcarvol wurden mit überschüssigem alkoholischen Kali übergossen. Sofort schied sich in reichlicher Menge ein Niederschlag aus, der nach dem Abfiltriren als *Bromkalium*

sich erwiesen hat. Die Flüssigkeit wurde in Wasser gegossen, mit Aether extrahirt, der ätherische Auszug über Chlorcalcium getrocknet und der Aether im Vacuum verdunstet. Der Rückstend stellte ein Oel vom charakteristischen Geruch des Carvols vor; der Siedepunkt dieses Oeles und seine Reactionen waren von denen des Carvols nicht zu unterscheiden, so dass die Rückbildung des Carvols auch bei dieser Abspaltung constatirt werden konnte.

Was den alkalischen Theil der Reactionsmasse anbelangt, so wurde nach dessen Neutralisiren mit Salzsäure die Ausscheidung eines Oeles bemerklich, das mit Aether aufgenommen wurde, der ätherische Auszug über Chlorcalcium getrocknet und der Aether verjagt. Es hinterblieb ein Oel von charakteristischem Phenolgeruch. Sein Siedepunkt lag bei 233°, war also mit dem des Carvacrols identisch, auch seine Eigenschaft in Alkalien löslich zu sein, liess keinen Zweifel zu, dass Carvacrol vorlag. Das Hydrobromcarvol spaltet sich also bei der Einwirkung von alkoholischem Kali in Carvol und Carvacrol.

III. Versuch: Abspaltung nach der Methode von Wallach[1]).

Wie Wallach gezeigt hatte, spalten die Halogenwasserstoffadditionproducte der Terpene bei der Einwirkung von wasserfreiem Natriumacetat besonders leicht Halogenwasserstoff ab. Diese Einwirkung versuchte ich auf das Hydrobromcarvol anzuwenden. 6 gr. Hydrobromcarvol wurden mit 6 gr. wasserfreiem Natriumacetat und 12 gr. Eisessig eine Stunde lang unter Rückflusskühlung erhitzt. Darauf wurde der Inhalt des Kölbchens mit Wasserdampf destillirt. Das Destillat, welches noch viel Essigsäure enthielt, wurde mit Natronlauge übersättigt (zur Bindung des eventuell vorhandenen Phenols) und wiederum destillirt. Das so erhaltene Destillat wurde mit Aether ausgezogen, der ätherische Auszug über Chlorcalcium getrocknet und der Aether verdunstet. Der ölige Rückstand erwies sich seinem Verhalten nach zum

[1]) Ann. 239, 6.

Hydroxylamin und Phenylhydrazin als Carvol. Der zurückgebliebene alkalische Theil der Reactionsmasse wurde mit Salzsäure neutralisirt. Es schied sich dabei ein Oel aus, das mit Aether aufgenommen wurde. Nach dem Verjagen des Aethers zeigte der ölige Rückstand den charakteristischen Carvacrolgeruch und die Eigenschaften des Carvacrols.

Auch bei dieser Art der Abspaltung der Elemente des Bromwasserstoffs aus Hydrobromcarvol entsteht neben dem Carvol das Carvacrol.

Hydrobromcarvoxim gibt also bei der Abspaltung von Bromwasserstoff *Carvoxim* und *Isocarvoxim*, Hydrobromcarvol liefert nach obigen Versuchen *nicht*, wie zu erwarten wäre, Carvol und Isocarvol, sondern *Carvol* und *Carvacrol*.

Einwirkung von verd. Schwefelsäure auf Isocarvoxim.

Wie *Goldschmidt* und *Zürrer*[1]) gezeigt haben, spaltet das Carvoxim bei dessen Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure Hydroxylamin ab, während das Carvol regenerirt wird. In Bezug auf Isocarvoxim schien diese Einwirkung der sicherste Weg zu sein, aus demselben das entsprechende Isomere des Carvols zu gewinnen, falls dieses überhaupt existenzfähig ist. Es hat sich aber gezeigt, dass auch bei diesem Processe anstatt des zu erwartenden Ketons das isomere Phenol, das *Carvacrol* entsteht. Offenbar ist das hypothetische Isocarvol eine viel labilere Verbindung, als das Carvol selbst. Im Momente seiner Entstehung lagert es sich wahrscheinlich in das isomere Carvacrol um. Es hat sich bei dieser Abspaltung gezeigt, dass dabei als Nebenproduct ein sehr interessanter Körper von ausgesprochenen basischen Eigenschaften entsteht, dessen Beschreibung unten folgt.

[1]) Ber. 1885, 1729.

3 gr. Isocarvoxim wurden mit einem Ueberschusse von verdünnter Schwefelsäure versetzt und durch dieses Gemenge ein kräftiger Wasserdampfstrom durchgeleitet. Sofort trat eine vollständige Lösung des Isocarvoxims ein. Dabei ging ein Oel über, das ich zuerst als Isocarvol betrachtete. Allein bei der näheren Untersuchung dieses Oeles erwies es sich als *Carvacrol*. Aus dem ätherischen Auszuge des Destillates isolirt, zeigte es den charakteristischen Carvacrolgeruch, löste sich leicht in Alkalien, aus dieser alkalischen Lösung schied es sich auf Zusatz von Säure wieder aus. Endlich zeigte es den Siedepunkt *233°*, der mit dem des Carvacrols identisch ist. —

Der im Kolben zurückgebliebene Theil wurde in der Weise auf das Hydroxylamin geprüft, dass etwas von der Flüssigkeit mit Fehling'scher Lösung versetzt wurde. Sofort schied sich in Folge der reducirenden Einwirkung von Hydroxylamin der charakteristische gelbe Kupferoxydulhydratniederschlag aus, was für das Vorhandensein des Hydroxylamins deutlich genug sprach. Um noch einen Beweis dafür zu liefern, engte ich einen anderen Theil der Flüssigkeit auf ein kleines Volumen ein und machte alkalisch. Es schied sich dabei ein flockiger Niederschlag aus, der durch Extraction mit Aether entfernt wurde. Von dieser Substanz wird weiter unten die Rede sein. Zur alkalischen Flüssigkeit gab ich *Oenanthaldehyd* $C_7H_{14}O$ hinzu und liess kurze Zeit stehen. Dann wurde mit Aether das unangegriffene Oenanthol entfernt. Nun wurde die alkalische Flüssigkeit durch vorsichtigen Salzsäurezusatz genau neutralisirt und dann abermals mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieben glänzende Blättchen vom Schmelzpunkte 51°. Es hat sich also unter dem Einflusse von Hydroxylamin aus Oenanthaldehyd das *Oenanthaldoxim* $C_7H_{14}NOH$ [1]) gebildet. Damit ist die Entstehung des Hydroxylamins bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Iso-

[1]) B. Westenberger, Ber. XVI, 2992.

carvoxim völlig bewiesen. Die Entstehung von Hydroxylamin und Carvacrol bei dieser Einwirkung geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$\underset{\text{Isocarvoxim}}{C_{10}H_{14}NOH} + H_2O = \underset{\text{Hydroxylamin}}{NH_2OH} + \underset{\text{Carvacrol}}{C_{10}H_{13}OH}.$$

Bei dieser Reaction wurde beobachtet, dass die Menge des Carvacrols viel geringer war, als nach der Menge des angewendeten Isocarvoxims zu erwarten gewesen wäre. Es musste daher noch ein zweiter Process verlaufen sein, als dessen Ergebniss wohl jener Niederschlag anzusehen war, den ich beim Alkalischmachen der sauren Lösung beobachtete. Die Untersuchung desselben bestätigte dies. Der Niederschlag war, wie oben bemerkt, mit Aether aufgenommen worden. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung schieden sich grosse glänzende Blättchen von eigenthümlichem an Indol erinnernden Geruch aus, die aber röthlich gefärbt und etwas schmierig waren. Um den Körper rein zu erhalten behandelte ich ihn mit einer Mischung von Ligroin und wenig Benzol, die den Farbstoff sofort aufnahm. Von der intensiv roth-violetten Lösung wurde abfiltrirt. Es hinterblieben ganz weisse, prachtvolle, glänzende, grosse Blättchen, die den Schmelzpunkt 94^0 zeigten. Der Körper ist von ausgesprochener basischer Natur, leicht löslich in Säuren, unlöslich in Alkalien. In Alkohol löst er sich leicht auf. In viel heissem Wasser ist er ebenfalls löslich. Aus der wässerigen Lösung scheidet er sich in zwillingförmig angeordneten grossen Prismen aus. Beim Versetzen seines Chlorhydrates mit Platinchlorid, schied sich sein gelbliches krystallinisches Platindoppelsalz aus, das in Alkohol sich leicht löste. In Folge der leichten Zersetzlichkeit dieses Platindoppelsalzes, konnte es leider nicht analysirt werden.

Die Analyse dieses Körpers stimmte merkwürdiger Weise auf die empirische Formel: $C_{10}H_{15}NO$. Diese **Base** ist also sowohl mit dem Carvoxim als mit dem Isocarvoxim *isomer*.

0,2017 gr. der Base ergaben 0,5403 gr. Kohlensäure und 0,1734 gr. Wasser.

0,1121 gr. ergaben 9,3 ccm. feuchten Stickstoff bei einer Temperatur von 25° und Barometerstand 726 mm.

	gefunden	berechnet
C	73,03	72,73 pCt.
H	9,51	9,09 „
N	8,82	8,48 „

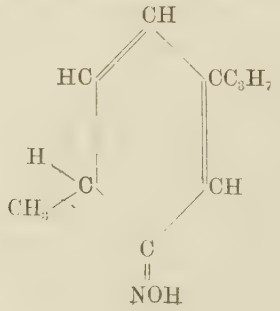
Die neue Base giebt die Carbylaminreaction nicht, von salpetriger Säure scheint sie nicht angegriffen zu werden.

Wie man sieht, erleidet nur ein Theil des Isocarvoxims die Spaltung in *Carvacrol* und *Hydroxylamin*, ein anderer Theil lagert sich in die *isomere Base* um.

Carvoxim wird bekanntlich durch verdünnte Schwefelsäure glatt in Carvol und Hydroxylamin gespalten. Als ich Carvoxim mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte behandelte, wurde ebenfalls ein basischer Körper erhalten, der aber seiner leichten Zersetzlichkeit wegen nicht näher untersucht werden konnte.

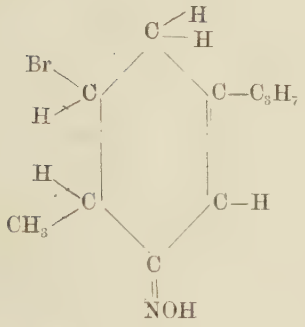
Constitution des Isocarvoxims und des Hydrobromcarvols.

Das Isocarvoxim entsteht aus Hydrobromcarvoxim durch Abspaltung von Bromwasserstoff und zwar kann die Abspaltung natürlich nicht in derselben Weise vor sich gehen, wie die Anlagerung, da ja sonst Carvoxim, nicht ein Isomeres, entstehen müsste. Unter Annahme jener Formel des Carvoxims, die sich von der in der Einleitung gegeben Carvolformel ableitet,

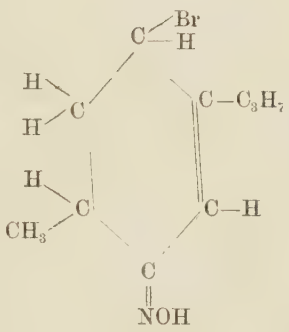


können dem Hydrobromcarvoxim nicht weniger als vier verschiedene Formeln zukommen:

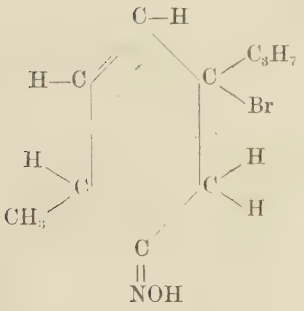
I.



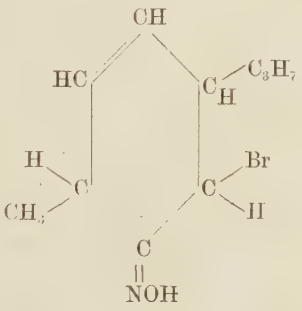
II.



III.

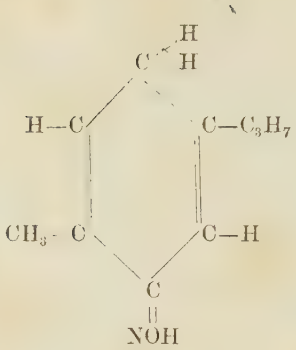


IV.



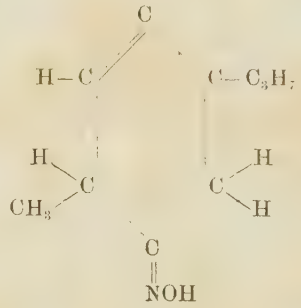
Macht man nun die sehr wahrscheinliche Annahme, dass das Brom mit einem in der Orthostellung befindlichen Wasserstoff austritt, so sieht man sofort, dass Formel II und Formel IV nicht richtig sein können, denn unter Annahme dieser Formeln könnte das Abspaltungsproduct nur Carvoxim sein, nicht aber sein Isomeres. Es bleiben daher für das Hydrobromcarvoxim nur die Formeln I und III übrig. Unter Annahme der Formel I, ergiebt sich für das Isocarvoxim die folgende Formel:

A.



Geht man aber von der Formel III aus, so muss Isocarvoxim folgendermassen constituirt sein:

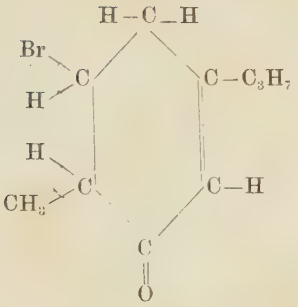
B.



Nun ist aber eine derartige Formel unwahrscheinlich, auch sollte ein derartig constituirter Körper grosse Additionsfähigkeit zeigen, was aber, wie aus dem indifferenten Verhalten des Isocarvoxims gegen Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff folgt, nicht der Fall ist. Es bleibt daher für das Isocarvoxim nur die erste Formel (A) übrig.

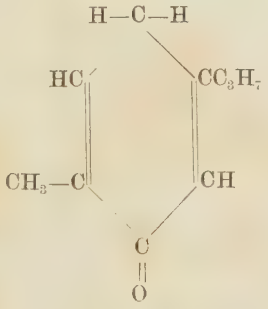
Dem Hydrobromcarvoxim muss daher nur die erste Formel I zugeschrieben werden.

Dem Hydrobromcarvol kommt daher die Formel

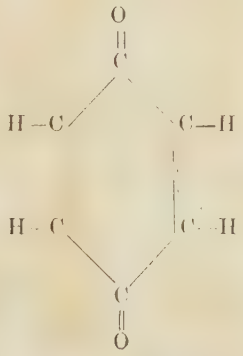


zu.

Das dem Isocarvoxim zu Grunde liegende Keton, das hypothetische *Isocarvol,* das, sobald man es zu isoliren versucht, in Carvacrol übergeht, ist zu schreiben:



Diese Formel ist dadurch bemerkenswerth, dass in ihr dieselbe Vertheilung der doppelten Bindungen enthalten ist, wie man sie im *Chinon,*

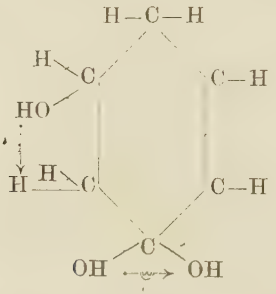


sowie in seinen Derivaten (Chinonoximen, Chinonchlorimiden) annimmt.

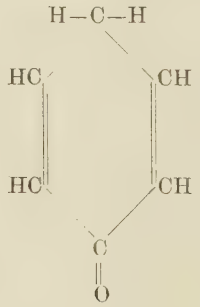
Da im Carvol die doppelten Bindungen so vertheilt sind, wie im Benzol, so liefert die Ueberführung von Carvoxim in Isocarvoxim ein Bild hiefür, wie Benzolderivate in Chinonderivate übergehen könnten.

Man könnte sich z. B. die Bildung von Chinonoxim aus Phenol in folgender Weise vorstellen:

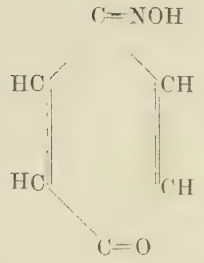
Zunächst lagern sich an das Phenol zwei Moleküle Wasser an:



Indem nun in der Richtung der Pfeile zwei Moleküle Wasser wieder abgespalten werden, entsteht eine *labile Modifikation des Phenols,* die dem hypothetischen Isocarvol analog constituirt ist:



Durch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Methylengruppe entsteht dann das Chinonoxim:



Wie also beim Uebergange von Carvoxim in Isocarvoxim Bromwasserstoff wieder angelagert und abgespalten wird, so findet hier Anlagerung und Abspaltung von Wasser statt. Dass im ersteren Falle nur *ein* Molekül Bromwasserstoff in Reaction tritt, im letzteren hingegen *zwei* Molekül Wasser, hat seinen Grund darin, dass man es beim Carvoxim von vorneherein mit einem Ketonabkömmling zu thun hat, während beim Phenol nicht allein eine Aenderung der doppelten Bindungen, sondern auch die Umwandlung eines Hydroxylhaltigen Körpers in ein Keton vor sich geht, die Reaction also um eine Phase mehr enthält.

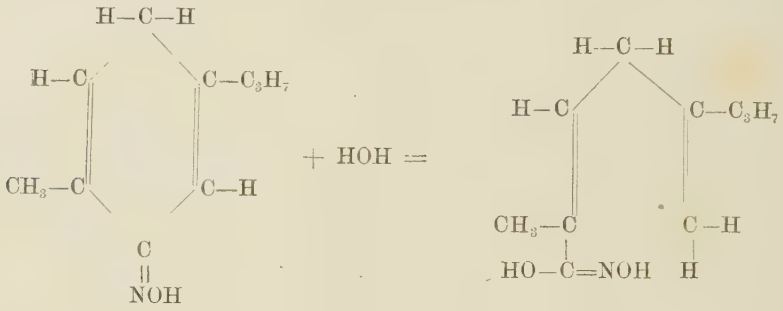
Was das **basische Isomere des Carvoxims** anbelangt, das in dieser Arbeit beschrieben wurde, so findet seine Entstehung einen Analogon in der von *Beckmann*[1]) beobachteten Ueberführung von Acetoximen in isomere basische Körper mittelst conc. Schwefelsäure. So erhielt *Beckmann* aus Benzophenoxim Benzanilid. Diese Umlagerung geht in der Weise vor sich, dass die Bindung zwischen dem Phenylrest und dem Ketonkohlenstoffatom C gelöst wird, der Phenylrest an den Stickstoff wandert und die Elemente der Hydroxylgruppe des Oxims sich dann so anlagern, dass der Sauerstoff an den Ketonkohlenstoff, der Wasserstoff an den Stickstoff tritt:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!NOH = C_6H_5CO.NHC_6H_5.$$

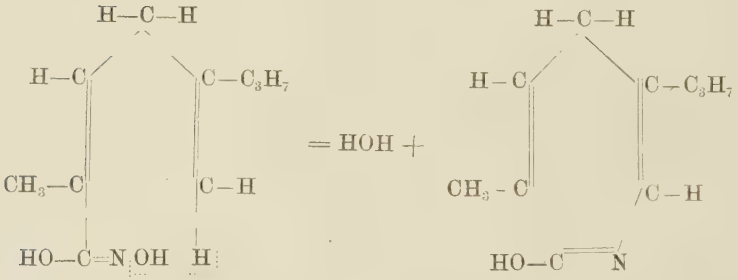
[1]) Ber. 1886, 988, Ber. 1887, 1507.

In ähnlicher Weise könnte durch Wasseranlagerung und Wiederabspaltung das Isocarvoxim verändert werden, indem die Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen des Ringes gesprengt wird:

I.



II.



Dies ist natürlich nur der Versuch einer Erklärung. Es bedarf einer gründlichen Untersuchung, um den Uebergang des Isocarvoxims in die isomere Base aufzuklären.

Zusammenfassung.

1) Carvoxim geht durch 2,5 procentiges Natriumamalgam und Eisessig in eine primäre Base: das **Carvylamin** ($C_{10}H_{17}N$) über. — Diese Reaction ist eine **allgemeine** für alle Aldoxime und Acetoxime.

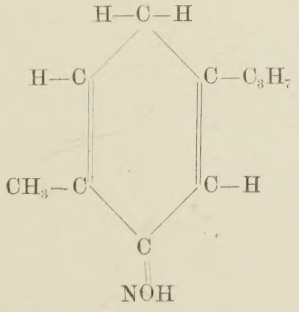
2) Carvol und Acetessigester vereinigen sich unter dem Einfluss von Chlorwasserstoff zu einer Verbindung: $\mathbf{C_{16}H_{25}ClO_4}$.

3) Carvol und Chlorwasserstoff vereinigen sich zu **Hydrochlorcarvol**: $C_{10}H_{15}ClO$, das ketonartige Eigenschaften besitzt und mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin Condensationsproducte liefert.

4) Carvol und Bromwasserstoff geben **Hydrobromcarvol**: $C_{10}H_{15}BrO$, das ebenfalls ein Keton ist und ein Oxim und Phenylhydrazid liefert.

5) Hydrobromcarvoxim geht unter dem Einflusse von freiem Hydroxylamin oder alkoholischem Kali in ein Isomeres des Carvoxims, das **Isocarvoxim** (vom Schmelzpunkte 142°—143°), über.

6) Hydrobromcarvol giebt bei der Abspaltung von Bromwasserstoff *Carvol* und *Carvacrol*.

7) Isocarvoxim giebt bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure — *Hydroxylamin, Carvacrol* und eine **isomere** bei 94° schmelzende **Base $\mathbf{C_{10}H_{15}NO}$**.

8) Die Constitution des Isocarvoxims wird dur die folgende Formel ausgedrückt: